

CLIPPEDIMAGE= JP401111039A

PAT-NO: JP401111039A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01111039 A

TITLE: HEAT-RESISTANT FLAMEPROOF BED SHEET

PUBN-DATE: April 27, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HIRAMATSU, KENJI	N/A
OSAWA, MASANORI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURARAY CO LTD	N/A
mitsui toatsu chem inc	N/A

APPL-NO: JP62269055

APPL-DATE: October 23, 1987

INT-CL (IPC): D03D001/00;A47G009/02 ;C08G069/32 ;D01F006/60 ;D03D015/12

US-CL-CURRENT: 5/483,5/495

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a heat-resistant flameproof bed sheet having excellent heat resistance and flameproofness and resistant to flame by using a specific aromatic polyamide fiber.

CONSTITUTION: The objective heat-resistant flameproof bed sheet having slow burning speed and enduring for a long period even in contact with a flame by using an aromatic polyamide fiber (e.g. an aromatic polyamide having a 1-4C lower alkyl, amino, sulfo, carboxy, etc., at the ortho-position of a phenylene group directly bonding to the nitrogen atom and/or carbon atom of amide bond) satisfying the formulas of Tm

COPYRIGHT: (C)1989,JPO

⑫ 公開特許公報(A) 平1-111039

⑤ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)4月27日

D 03 D 1/00
A 47 G 9/02
C 08 G 69/32
D 01 F 6/60
D 03 D 15/12

3 7 1

Z-6844-4L
P-8206-3B

Z-6791-4L
Z-6844-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 耐熱防災シート

⑦ 特 願 昭62-269055

⑧ 出 願 昭62(1987)10月23日

⑨ 発 明 者 平 松 憲 二 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
⑨ 発 明 者 大 澤 正 紀 神奈川県横浜市港南区野庭町2454-35
⑩ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
⑩ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑪ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱防災シート

2. 特許請求の範囲

1. 次式を満足する特性を有する芳香族ポリアミド繊維を用いてなる耐熱防災シート。

$$T_m \geq 350^\circ\text{C}$$

$$T_m - T_{ex} \geq 30^\circ\text{C}$$

$$X_c \geq 10\%$$

$$DE \geq 10\%$$

$$Der(T_m) \leq 15\%$$

$$\frac{Der(T_m + 55^\circ\text{C})}{Der(T_m)} \leq 3$$

(ここで T_m は融点($^\circ\text{C}$)、 T_{ex} は発熱開始温度($^\circ\text{C}$)、 X_c は結晶化度(%)、 DE は伸度(%)、 $Der(T_m)$ は融点 T_m における乾熱収縮率(%)、 $Der(T_m + 55^\circ\text{C})$ は融点 $+55^\circ\text{C}$ における乾熱収縮率(%)を表わす。)

2. 芳香族ポリアミド繊維が、アミド結合の窒素原子および/または炭素原子に直結するフェ

ニレン基のオルソ位に炭素原子1から4の低級アルキル基、あるいはアミノ基、スルホン基、カルボキシ基、水酸基から選ばれた官能基、またはハロゲン原子を有する芳香族ポリアミドより製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の耐熱防災シート。

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明は、耐熱防災性にすぐれたシートに関する。

[従来の技術]

従来、シート類は天然繊維、化学繊維、合成繊維を用いて作成されていた。天然繊維、化学繊維を用いたものは、強度が低く、耐久性に劣るといふ欠点を有していたため、近年では合成繊維を混用したシートが主流を占めるようになっていく。しかしながら、合成繊維混より成るシートも、強度、耐久性は天然繊維より成るシートに比して大巾に向上したものの、火災に被つても安全なシートとして使用するためには耐熱性、耐炎性が劣る

ものであった。

火炎に対する抵抗性を与える天然繊維に後加工を行うか、化学繊維あるいは合成繊維にいわゆる防炎剤を混入するか、防炎後加工を行い繊維を難燃化する方法があるが、この方式を用いてもシート類に火炎(例えばたばこの火)が直接触れると燃焼するし、また難燃化した繊維はその融点が高くなるわけではないので熔融も同時に起り、問題解決の手段とはならないものであった。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は従来のシートが有している上記欠点を改良し、より安全なシート類を作成せんとするものである。即ち、耐熱性、防炎性にすぐれ、燃焼速度が非常におそく火炎が接してもより長時間使用可能なシート類を得んとするものである。

[問題点を解決するための手段]

すなわち本発明は、 $T_m \geq 350^\circ\text{C}$ 、 $T_m - T_{ex} \geq 30^\circ\text{C}$ 、 $X_c \geq 10\%$ 、 $DE \geq 10\%$ 、 $Der(T_m) \leq 15\%$ 、

$$\frac{Der(T_m + 55^\circ\text{C})}{Der(T_m)} \leq 3 \text{ なる特性を有する芳香族}$$

IV 100mA、CuK α 線)を使用し、X線ビームに垂直な面内で試料を回転させながら回折角 $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$ の範囲のX線回折強度曲線を得、次に回折曲線を結晶領域(Ac)と非晶領域(Aa)に分離、次式より算出した値 X_c を結晶化度とする。

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 (\%)$$

DE : 繊維の伸度(%) : インストロン引張り試験機を用い試料長10cm、引張速度5cm/分、初荷重0.05g/dの条件下で引張試験を行なって求めた。

Der : 乾熱収縮率(%) : 繊維材料に0.1g/dの加重をかけ厚長 l_0 を測定した後、所定温度の熱風乾燥機中で10分間フリーで処理し、その後30分後に再び0.1g/dの加重をかけて試料長 l_1 を測定し、次式によって乾熱収縮率DSRを求めた。

以下余白

ポリアミド繊維を用いてシートとすることにより、従来のシートに比してきわめて防炎性の高いシートを得ることが出来ることを見出したものである。

なお本発明での芳香族ポリアミド繊維の特性値および物性値はそれぞれ以下に記す測定機、測定条件で得られた数値を表わす。

T_m : 融点($^\circ\text{C}$) : パーキンエルマー社(株)製 DSC-2Cにより約10mgの試料をAl製試料皿に入れ窒素ガス気流中(30ml/min)で毎分10 $^\circ\text{C}$ で室温から所定温度までのDSC曲線を得、その吸熱ピーク温度を T_m とする。

T_{ex} : 発熱開始温度($^\circ\text{C}$) : パーキンエルマー社(株)製 DSC-2Cにより約10mgの試料をAl製試料皿に入れ空気気流中(30ml/min)で毎分10 $^\circ\text{C}$ で室温から所定温度までのDSC曲線を得、その発熱開始温度を T_{ex} とする。

結晶化度 : X_c (%) : 理学電機(株)製回転対称極超高強力X線発生装置RAD-rA(40

$$DSR = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\%$$

Der(T_m)は融点における乾熱収縮率であり、Der($T_m + 55^\circ\text{C}$)は、融点+55 $^\circ\text{C}$ における乾熱収縮率である。

本発明で用いる芳香族ポリアミド繊維は、前記特性値および物性値を有していることが必要である。これについて説明する。

T_m (融点)が350 $^\circ\text{C}$ 以上であり、 T_m に対して T_{ex} (発熱開始温度)が30 $^\circ\text{C}$ 以上低く X_c (結晶化度)が10%以上であるときに融点以上の高温においても形態安定性に優れた繊維となる。

これは換言すれば $T_m \geq 350^\circ\text{C}$ で且つ $X_c \geq 10\%$ である場合においても、 $T_m - T_{ex}$ が30 $^\circ\text{C}$ 以上と $T_m - T_{ex}$ が30 $^\circ\text{C}$ 未満の繊維を比較すると前者すなわち T_{ex} (熱分解開始温度)が T_m (融点)より30 $^\circ\text{C}$ 以上低い方が後者すなわち T_{ex} が T_m より30 $^\circ\text{C}$ 未満にあるものよりその繊維の T_m (融点)以上の高温における形態安定性がよいという事である。これは一見不合理のように考えられるが全く意外にも、

実際には T_{ex} のより低い方が良好な形態安定性を示すのである。

これについての正確な理由はよく分からないが、 $T_m \geq 350^\circ\text{C}$ 、 $X_c \geq 10\%$ であつてかつ T_{ex} が T_m に対して 30°C 以上低い芳香族ポリアミド繊維では比較的低い T_{ex} から熱分解が始まるのでそれは緩やかにかつ非晶領域を中心に起りその際、結晶領域では微結晶が熔融する事なく存在するため、熱による非晶領域の配向分子鎖の配向緩和とともに生じる熱収縮に対して微結晶が分子鎖の拘束点として作用するため、収縮が抑えられつつ、同時に進行する熱分解反応に伴ない分子鎖間に一種の架橋が起き、3次元構造が形成されるため融点以上でも形態安定性が良好になると考えられる。

それに対して $T_m \geq 350^\circ\text{C}$ 、 $X_c \geq 10\%$ であつても T_{ex} が T_m に対して 30°C 未満でしか低くない時には充分な分子間の架橋による3次元構造が形成されるまえに熱熔融が生じるので、熱収縮や繊維間での融着が大きくなり形態安定性不良となつたものと考えられる。

とが大事で DE (繊維伸度) $\geq 10\%$ でなければならぬ。好ましくは $DE > 15\%$ 、さらに好ましくは $DE > 20\%$ である。またさらに高温における形態安定性をさらに高める態様としては繊維が $D_{sr}(T_m) \leq 15\%$ および

$$\frac{D_{sr}(T_m + 55^\circ\text{C})}{D_{sr}(T_m)} \leq 3\%$$

を満足しなければならない。

$D_{sr}(T_m)$ が 15% を超える場合には融点において乾熱収縮がすでに大きく形態安定性が良好とはいえない。 $D_{sr}(T_m) \leq 15\%$ であつても

$$\frac{D_{sr}(T_m + 55^\circ\text{C})}{D_{sr}(T_m)} > 3 \text{ の場合には融点を越える}$$

と急激に熱収縮が増大するため、本発明の目的に対しては好ましくない。したがつて

$$\frac{D_{sr}(T_m + 55^\circ\text{C})}{D_{sr}(T_m)} \leq 3 \text{ のように融点} + 55^\circ\text{C} \text{ という}$$

融点よりかなり高温でも熱収縮が充分に小さい事が重要である。

このような特定の物性値で表わされる芳香族ポリアミド繊維は、例えばアミド結合の窒素原子お

このため $T_m - T_{ex}$ の範囲は $T_m - T_{ex} \geq 30^\circ\text{C}$ でなければならず、好ましくは $T_m - T_{ex} \geq 50^\circ\text{C}$ さらに好ましくは $T_m - T_{ex} \geq 70^\circ\text{C}$ である。

また、 T_m 以上では他の繊維物性がある程度低下するので、一般の合成繊維より 200°C 以上も高い温度でも実用可能な耐熱性繊維であるためには、 $T_m \geq 350^\circ\text{C}$ でなければならず、好ましくは $T_m \geq 400^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $T_m \geq 420^\circ\text{C}$ 以上である。

また、 $T_m \geq 350^\circ\text{C}$ 、 $T_m - T_{ex} \geq 30^\circ\text{C}$ であつても $X_c < 10\%$ と結晶性が小さい場合、微結晶による分子鎖移動に対する拘束作用がほとんどないため、 T_m よりはるか低温のガラス転移点あたりから急激に熱収縮を増大して形態安定性は不良となる。

これらの理由から $X_c \geq 10\%$ である事が必要であり、好ましくは $X_c \geq 15\%$ である。

さらに繊維が衣料用、産業資材用等の用途において既存の有機合成繊維と同様な利用がされるためには、良好なしなやかさ、加工性を有すると共に染色性が必須の条件となる。このためには強度と伸度のバランス、とりわけ伸度が充分にあるこ

よび/または炭素原子に直結するフェニレン基のオルソ位に炭素原子1から4の低級アルキル基、あるいはアミン基、スルホン基、カルボキシル基、水酸基等から選ばれた官能基、または、ハロゲン原子を有する芳香族ポリアミドより製造された繊維である。芳香族ポリアミドのフェニル基のオルソ位に存在する置換基としては繊維の物性値を満足するものであれば、いかなるものであつても良いが、好ましくは前記に記述のものが良い。さらに好ましくは炭素原子1から4の低級アルキル基のものである。

このような芳香族ポリアミド並びにその繊維の製造は、特には限定されないが、例えば特開昭81-192714号公報に記載の方法によれば、トリレン-2,4-ジイソシアネートとテレフタル酸とを原料とし、N,N'-ジメチルエチレンウレアを溶媒とし、アルカリ金属化合物を触媒として 100°C 以上の温度で加熱重合して、ポリ(4-メチル-1,3-フェニレンテレフタルアミド)が得られる。この重合溶液はそのまま、または場合によつては濃

縮して紡糸原液として使用される。繊維の製造法は、例えば、上記紡糸原液を、原液温度を20~150℃、好ましくは40~100℃に保持して、金属塩、例えばCaCl₂、ZnCl₂、LiCl₂、LiBr等を10~50重量%含有した温度30~沸点温度、好ましくは50~100℃の水溶液中に湿式紡糸し、ついで、凝固浴とほぼ同一の組成の水性溶液浴中で1.1~5倍の湿熱延伸を行ない、次に50~100℃熱水中で水洗を充分に行なった後、100~200℃で熱風乾燥し、つづいて300℃~450℃の空气中または不活性ガス浴中で1.1~5倍の乾熱延伸熱処理を行なう事によって製造される。

本発明による防災シートは、前述の $T_m \geq 350^\circ\text{C}$ 、 $T_m - T_{ex} \geq 30^\circ\text{C}$ 、 $X_c \geq 10\%$ 、 $DE \geq 10\%$ 、 $Der(T_m) \leq 15\%$ 、 $\frac{Der(T_m + 55^\circ\text{C})}{Der(T_m)} \leq 3$ である事の特徴とする芳香族ポリアミド繊維100%で構成されたものはもちろん、必要に応じて他の繊維と混合（混紡、混紡交編織）して用いてもよい。

本発明の防災シートは、第1図に示すように、

ジメチルエチレンウレア180mlに溶解した溶液を滴下ロートより4時間にわたって滴下し、その後さらに1時間反応を継続した後に加熱を止め、室温まで冷却した。反応液の一部をとり攪拌水中に投入して白色ポリマーを沈殿させ、更に多量の水で洗浄した後150℃で約3時間減圧乾燥して得たポリマーの対数粘度（95% H₂SO₄、0.1%、30℃）は2.2であった。また重合液ポリマー濃度は約11.0重量%で、この溶液の粘度は420ポイズ（B型粘度計；50℃）であった。また得られたポリマーはIRスペクトル、NMRスペクトルによりポリ（4-メチル-1,3-フェニレンテレフタルアミド）であることを確認した。

ポリ（4-メチル-1,3-フェニレンテレフタルアミド）繊維の製造

上記重合液を50℃で減圧脱泡して気泡を含まぬ紡糸原液を調整する。ついで50℃に保ったまま孔径0.11mm、孔数800（各孔は円形）のノズルから80℃に維持されたCaCl₂ 40%を含む水性凝固浴中へ54.5g/gで吐出する。ノズルより吐出された糸

通常のシートと同様の構造を有する。例えば、第2図に平織の例を示すが、織構造は平織に限られるものではない。また編物であつてもよい。第2図中、2、3は本発明で規定する特定の芳香族ポリアミド繊維を経糸および緯糸とする平織物の例である。

〔実施例〕

次に本発明の態様を実施例をもつて具体的に説明するが、本発明はこれら記載例によつて限定されるものではない。

実施例1

芳香族ポリアミドの製造

攪拌機、温度計、コンデンサー、滴下ロート、窒素導入管を備えた3ℓ容量のセパラブルフラスコ中にテレフタル酸186.0g（0.9991モル）、テレフタル酸モノカリウム塩2.038g、無水N,N'-ジメチルエチレンウレア1800ml、を窒素雰囲気下に装入し、油浴上で攪拌しながら200℃に加熱する。内容物を200℃に維持しながらトリレン-2,4-ジイソシアネート174.0g（0.9991モル）を無水N,N'-

状は凝固浴を通した後凝固浴と同一組成の浴中で湿熱延伸を約1.8倍で行ない、さらに80℃温水からなる水洗浴で充分に水洗洗浄し、つづいて油剤付与し150℃の熱風槽を通して乾燥を行ない湿熱延伸紡糸原糸を得る。

紡糸原糸はだ円形断面であるが均質なもので、2900デニール／600フィラメントであつた。次にこの紡糸原糸を430℃に保たれた、窒素気流中空乾熱延伸機によつて乾熱延伸を延伸倍率約2.4倍で行なうことによつて本発明のポリ（4-メチル-1,3-フェニレンテレフタルアミド）繊維を製造した。

得られた繊維の物性値は単糸デニール=2、強度=5.8g/dr、伸度=25.4%、ヤング率=88g/d、 $T_m = 425^\circ\text{C}$ 、 $T_{ex} = 330^\circ\text{C}$ 、 $T_m - T_{ex} = 95^\circ\text{C}$ 、 $X_c = 24\%$ 、 $Der(T_m) = Der(425^\circ\text{C}) = 11\%$ 、

$$\frac{Der(T_m + 55^\circ\text{C})}{Der(T_m)} = \frac{Der(480^\circ\text{C})}{Der(425^\circ\text{C})} = \frac{18\%}{13\%} = 1.38$$

であり、良好な一般繊維物性と融点以上の高温における優れた形態安定性を数値的に示しているの

が分かる。

この繊維(2dr×51mm)を用いて通常のスフ紡績法により綿番手30¹/₁の紡績糸を紡出した。得られた紡績糸を経糸、緯糸に使用して平織物を製織した。

このようにして得られた平織物をシートとした。比較のために綿100%の紡績糸30/1を用いてなる平織物を準備した(第1表参照。)

第 1 表

サンプル No	使 用 糸	織密度	織組織
1	経糸: 芳香族ポリアミド(100%) 30/1	110#/インチ	平織
	緯糸: "	70 "	
2	経糸: 綿 花(100%) 30/1	110#/インチ	"
	緯糸: "	70 "	

これらのシートの防災性能について評価した。防災性能の評価は「消防予第69号」に記載の「防災製品の性能試験基準」に準拠して実施した。結果を第2表に示した。

第 2 表

サンプルNo	平均炭化長	接炎回数	判定
1	25mm	—	合 格
2	∞	—	不 合 格
備 考	45°メセナミン法	コイル法	—

[発 明 の 効 果]

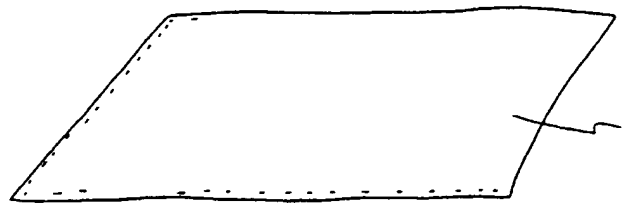
本発明のシートは、耐熱性、防災性にすぐれたものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明で規定する特定の芳香族ポリアミド繊維からなる平織の防災シートの斜視図を示し、第2図は該平織の模式図を示す。図中、1はシート、2は平織の経糸、3は平織の緯糸を示す。

特許出願人 株式会社 クラレ
三井東圧化学株式会社
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

第 1 図



第 2 図

